

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-147026

(43)Date of publication of application : 15.06.1993

(51)Int.Cl.

B29B 9/06
B29B 13/04
B29B 13/06
// B29K 67:00

(21)Application number : 03-316541

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 29.11.1991

(72)Inventor : AOKI HIROSHI

(54) PREPARATION OF POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE COPOLYMER MOLDING PELLET

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the workability and flowability of the pellets of a polybutylene terephthalate copolymer or its composition and to make them free from sticking by cooling the extruded molten polymer once to the glass transition temperature or less and then heat treating at a temperature within a specified range.

CONSTITUTION: A polybutylene terephthalate copolymer which comprises 60-99mol% of a butylene terephthalate chain unit and 40-1mol% of another unit or a composition consisting mainly of the polybutylene terephthalate copolymer is converted into the pellets by solidification from the molten state. In this process, the polybutylene terephthalate copolymer or its composition is extruded and cooled once to the glass transition temperature or less and then heat-treated at a temperature within a range between the crystallization temperature and the temperature by 30°C lower than the melting point. The pellets thereby become free from sticking and are improved of their flowability to improve the workability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.10.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2747149

[Date of registration] 13.02.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-147026

(43)公開日 平成5年(1993)6月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 B 9/06		7722-4F		
13/04		7722-4F		
13/06		7722-4F		
// B 2 9 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平3-316541	(71)出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町 2 丁目 3 番13号
(22)出願日	平成 3 年(1991)11月29日	(72)発明者	青木 啓 静岡県富士市宮島885-11
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

(54)【発明の名称】 成形用ポリブチレンテレフタレート共重合体ペレットの製造法

(57)【要約】

【目的】 P B T 共重合体又はその組成物からなる成形用ペレットのスティッキング現象を解消し、ペレット調製時、成形時、その他の取扱に際し円滑に流動し、作業性の良好な成形用 P B T 共重合体又はその組成物ペレットを製造する。

【構成】 繰返し構成単位の60～99モル%がブチレンテレフタレート基よりなり40～1モル%が他の繰返し構成単位よりなるポリブチレンテレフタレート共重合体、又は該ポリブチレンテレフタレート共重合体を主たる樹脂成分とする組成物を熔融状態から冷却固化して成形用ペレットを調製するにあたり、該熔融ポリブチレンテレフタレート共重合体又はその組成物を押出し、(a) 冷却固化して、その樹脂温度を一旦、該樹脂のガラス転移温度 (T_g) 以下まで冷却し、(b) 次いでこれを該樹脂の冷結晶化温度 (T_{cc}) 以上、融点より30℃低い温度の範囲内で加熱処理することを特徴とする、ペレットが凝着を生じない成形用ポリブチレンテレフタレート共重合体ペレットの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繰返し構成単位の60～99モル%がブチレンテレフタレート基よりなり40～1モル%が他の繰返し構成単位よりなるポリブチレンテレフタレート共重合体、又は該ポリブチレンテレフタレート共重合体を主たる樹脂成分とする組成物を熔融状態から冷却固化して成形用ペレットを調製するにあたり、該熔融ポリブチレンテレフタレート共重合体又はその組成物を押出し、(a) 冷却固化して、その樹脂温度を一旦、該樹脂のガラス転移温度 (T_g) 以下まで冷却し、(b) 次いでこれを該樹脂の冷結晶化温度 (T_{cc}) 以上、融点より30℃低い温度の範囲内で加熱処理することを特徴とする、ペレットが凝着を生じない成形用ポリブチレンテレフタレート共重合体ペレットの製造法。

【請求項2】 工程(a) 及び工程(b) を水浴中で行う請求項1記載の成形用ポリブチレンテレフタレート共重合体ペレットの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、成形用ポリブチレンテレフタレート (PBT) 共重合体又はその組成物ペレットの調製法に関し、熔融重合、或いは押出機等によるコンパウンディング等の熔融混練ペレット化後、成形に至るまでの取扱時に樹脂材料粒子が高温、高荷重下でも凝着、凝集等 (以後スティッキングという) を生じることなく、円滑に流動し、取扱い容易な成形用PBT共重合体又は組成物ペレットの調製法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 一般に成形用樹脂ペレットの製造は、樹脂又はその組成物を反応機又は押出機にて熔融混練し、ダイの細孔よりストランド状に押出し、冷却水浴中を通して固化し、これを切断して成形用ペレットとするか、或いは押出し後直ちにダイ表面で回転刃にてカットし粒状物として水中に浸漬し、冷却後脱水して成形用に供されており、何れにしても熔融樹脂を水中で冷却するのが一般的であるが、この間の樹脂温度又は浸漬時間、更にはその後の処理等は厳密に管理される必要はなく、又、管理するとしても作業性に重点がおかれ、樹脂温度としては80℃以下程度まで短時間に冷却し、一旦貯槽に貯えるのが常識的であり一般的である。ポリブチレンテレフタレート (PBT) の場合も、その成形用ペレットの調製は上記の如き一般的な方法が可能であり、格別の手段を講じなくてもその後の乾燥等の取扱に際し、粒子間の凝着、凝集等の不都合を生じることなく、円滑に取扱うことが出来る。しかしながら、PBT系ポリエステルでもPBT共重合体又はその組成物の場合は、かかる一般的方法で調製したペレットはその後の取扱において極めてスティッキングを生じやすく、例えばペレットを成形等のため予備乾燥を行う際にスティッキングを生じ、粒子の流動性が悪くな

り、例えば成形機のホッパードライヤーでブリッジを形成し、甚だしい場合には“おこし”状に凝集して粒子の流動が停止し、成形機への供給が停止する等の不都合が生じ、成形作業に少なからず支障を生じる。かかる現象は、ポリエステル系の樹脂は一般に成形前に予熱又は予備乾燥を必要とするため、乾燥機や成形時に使用される高温のホッパーにおいて特に著しく発生し、乾燥温度を低レベルに保つか、常に振動、攪拌等を要するなど、成形作業効率上、又、設備上重要な問題である。又、比較的低温でもペレット袋による堆積又はサイロ貯蔵等荷重の加わる条件下ではこの現象を生じ、作業上しばしば問題が生じた。かかるPBT共重合体ペレットのスティッキング現象は、ペレット調製時に冷却を比較的ゆるやかに行ってペレット温度を比較的高く保つと、受槽等に堆積した場合に内部熱等のため表面が軟化融着してスティッキングを生じ、取扱上問題となり又、ペレット調製時の冷却を強化して充分固化し低温のペレットとしても、その後の乾燥等の高温処理を行うとスティッキングを生じ、やはり作業上問題がある。本発明はかかるPBT共重合体又はその組成物からなる成形用ペレットのかかるスティッキング現象を解消し、ペレット調製時、成形時、その他の取扱に際し円滑に流動し、作業性の良好な成形用PBT共重合体又はその組成物ペレットを製造することを目的とする。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはPBT共重合体又はその組成物ペレットのかかる問題点を解決し、ペレット調製時、貯蔵時や乾燥等の取扱において凝集することなく常に円滑に流動し取扱上不都合のないペレットを得るべく研究した結果、ペレット調製直後の残熱による表面軟化融着を避けるためには冷却を強化し一旦樹脂温度を特定の温度以下とすることが必要であるが、一方、本発明の対象とするPBT共重合体は本来結晶性であるが、その構造上結晶化速度はPBTに比べて極めて遅く、上記の如く、冷却固化を促進し低温としたペレットは殆ど結晶化が進行せず、特にその表面は非晶状態にあり、これが乾燥等により一定の高温に保たれると結晶化し、この際の結晶化発熱が粒子間の凝集を起こすこと、又、一旦結晶化したPBT共重合体ペレットは再び高温に保持しても凝集を生じないことを確認し、かかる現象の臨界的温度等を追求した結果、本発明に到達し、PBT共重合体ペレットの調製時及びその後の取扱時におけるスティッキング現象を解決するに到ったのである。即ち、本発明は繰返し構成単位の60～99モル%がブチレンテレフタレート基よりなり40～1モル%が他の繰返し構成単位よりなるポリブチレンテレフタレート共重合体、又は該ポリブチレンテレフタレート共重合体を主たる樹脂成分とする組成物を熔融状態から冷却固化して成形用ペレットを調製するにあたり、該熔融ポリブチレンテレフタレート共重合体又はその組成物を押出し、

(a) 冷却固化して、その樹脂温度を一旦、該樹脂のガラス転移温度 (T_g) 以下まで冷却し、(b) 次いでこれを該樹脂の冷結晶化温度 (T_{cc}) 以上、融点より30℃低い温度の範囲内で加熱処理することを特徴とする、ペレットが凝着を生じない成形用ポリブチレンテレフタレート共重合体ペレットの製造法に関するものである。

【0004】上記の通り、本発明のペレット調製法は、先ずその表面が自熱によって融着しない充分な温度、即ち T_g 以下まで冷却する第1工程(a) と、次いでこれを充分結晶化させるための第2工程、即ち T_{cc} 以上の温度で加熱処理する工程(b) の2段階よりなることを特徴とする。

【0005】先ず第一工程(a) として溶融押出したストランド又はペレットをその樹脂のガラス転移温度

(T_g) 以下にまで冷却することが必要である。この冷却が充分でないとペレットは、一旦表面が固化していても受槽等に堆積した場合、表面が再び軟化凝着し好ましくない。この冷却は押出された溶融樹脂を少なくともその樹脂の T_g 以下の温度の媒体に充分な時間接触させることにより実施される。媒体としては水浴が好ましく、その浸漬時間は媒体温度によって異なり、媒体温度が低ければ短時間で足り、比較的高ければ長時間を要することになる。要は樹脂温度を T_g 以下にまで冷却することが必要で、これを短時間で行うためには、低い温度の媒体中で第一段の固化冷却を行うのが好ましいことは当然である。一般には水浴の場合はその樹脂の T_g より3℃以下、好ましくは5℃以下の媒体(水浴)中を通すことが望ましい。

【0006】このように第一工程(a) で一旦充分冷却固化したペレットは本発明の対象とするPBT共重合体の場合、本来の平衡結晶状態を形成するに至らず、殆んど非晶状態であり、この状態で乾燥等のため温度が冷結晶化温度以上に上昇すると結晶化を生じ、その際に静止堆積状態では特にスティッキングを生じる。従って、第二工程(b) としてはかかる結晶化を積極的に完了しておくための処理を行う。このためには第一工程(a) で冷却したペレットを少なくともその樹脂の冷結晶化温度

(T_{cc}) 以上で結晶化に充分な時間加熱処理することにより達成される。このための処理温度はその樹脂の冷結晶化温度以上で、樹脂の融点より30℃以下の範囲であり、高温程、所要時間は短縮されるがあまり高温になると局所的な熱融着を生じることがあり好ましくない。結晶化のための加熱媒体としては空気、窒素等の気体又は水浴等の液体を使用することが出来るが、一般には水浴が熱容量、温度の均一性から望ましい。冷結晶化温度が100℃以上の樹脂の場合には、空気(熱風)又は蒸気を使用することが望ましい。かかる結晶化処理(b) は静止状態で行うとその処理自体においてスティッキングを生じ取出し困難になる場合が生じるので、流動、攪拌、振動等の条件下で行うことが望ましく、水浴を使用すれば

気体中で行うよりも短時間で均一に処理することが出来る。又、上記温度範囲において比較的高温とすれば処理時間を短縮することが出来る。これらの条件は処理設備、経済性等を考慮して適宜決定すればよい。

【0007】尚、本発明の実施にあたって条件の目安となるPBT共重合体又はその組成物のガラス転移温度 T_g 、冷結晶化温度 T_{cc} 、融点 T_m 等は、示差走査熱量測定計(DSC)を用いて昇温速度10℃/分で測定することによって求めることができる。DSCによれば昇温により、 T_g 、 T_{cc} 、 T_m の順でピーク又はクニックを生じる。例えば共重合成分として全構成単位の30モル%がブチレンイソフタレート単位を有するPBT共重合体では T_g 28℃、 T_{cc} 59℃、 T_m 170℃であり、又全構成単位の20モル%のジエトキシビスフェノールAテレフタレート単位を有するPBT共重合体では T_g 46℃、 T_{cc} 90℃、 T_m 185℃である。

【0008】尚、本発明による結晶化処理工程(b) は、一旦第一工程(a) にてペレットを T_g 以下に冷却後、直ちに行ってもよく、又一旦(a) の処理後、 T_{cc} 以下の温度に放置し、適時(b) の結晶化処理を行ってもよいが、この間不用意に温度上昇があると、凝集を生じることがあるので工程(a)、工程(b) を連続的に行うのが好ましい。

【0009】本発明の対象となるPBT共重合体とは、テレフタル酸又はそのエステル形成性化合物とブタンジオールを主たる構成成分とし、他のカルボン酸又はそのエステル形成性化合物又は他のジオール成分を共重合成分として、重縮合反応によって得られるブチレンテレフタレート基99～60モル%のPBT共重合体であって、特にブチレンテレフタレート単位が95～65モル%の場合が特に効果が大きい。かかるPBT共重合体は本来結晶性であるにも拘らずPBT自体に比して結晶化速度が極めて遅く通常のペレット調製法では結晶化が殆ど進行しないで、何らかの温度上昇により不測の結晶化凝着を生じるため本発明の方法が、有効であり、かかるペレット調製法はPBT共重合体に限らず、同様に結晶化速度の遅い樹脂には有効である。本発明の対象とするPBT共重合体の共重合成分は特に限定されるものではなく、一般に公知の共重合成分を含有するPBT共重合体に有効である。かかる共重合成分の例をあげると、酸成分としては例えばイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族カルボン酸、あるいはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸等の飽和脂肪族カルボン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、あるいは長鎖の不飽和ジカルボン酸等のカルボン酸又はそのエステル形成性化合物の一種又は二種以上を使用することが出来る。又、ジオール成分としては、例えばエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、

1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタジオール、1,10-デカジオール等の脂肪族ジオールあるいは1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールS及びそのアルキレンオキサイド付加体、ナフタレンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等ジオール成分の少なくとも1種以上が挙げられる。又、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸の如きヒドロキシカルボン酸又はそのエステル形成性化合物も共重合成分として用いることが出来る。尚、上記共重合成分はハロゲン置換基を有するものであってもよい。

【0010】本発明のペレット調製法は上記PBT共重合体を熔融重合後反応器より取出し、ペレット化する場合にも適用され、又かかるPBT共重合体やこれと他の熱可塑性樹脂や、無機充填剤と熔融混練した組成物のペレットを調製する場合にもそのペレットのスティッキング防止に適用され有効である。但し熱可塑性樹脂を配合した組成物に於てはその存在によりPBT共重合体自身とは、 T_g 、 T_{cc} 、 T_m 等の値が若干変化するのでペレット調製条件はそれに応じて修正する必要があるが、補助的に配合する他の熱可塑性樹脂が少量の場合には近似的にPBT共重合体の値を目安としてもよい。

【0011】補助的に使用する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ジカルボン酸とジオールからなる芳香族ポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン12、ナイロン46等のポリアミド系樹脂、エチレン、プロピレン、ブテン等を主成分とするオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ポリスチレン-アクリロニトリル、ABS等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアルキルアクリレート、ポリアセタール、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂などをあげることができる。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用することもできる。

【0012】

【実施例】以下実施例をあげて本発明を具体的に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

【0013】実施例1~14、比較例1~6
ジメチルテレフタレート(DMT)とジメチルイソフタレート(DMI)(モル比70:30)を酸成分とし、1,4-ブタンジオールをジオール成分として熔融重合反応

を行い、PBT共重合体(DMI共重合単位約30モル%)を調製した。この熔融樹脂を反応器下部に設けたダイより押し出し多数のストランドとして水中に取出し、直ちにカッターで切断して受器に貯え、同時に受器の堆積ペレットに温度計を挿入してペレット温度を測定し、一昼夜後にそのペレットのスティッキングの有無を調べた。このペレットの調製条件を表1のaに示す。次いでこの内のスティッキングを生じなかったペレットを表1のbに示す条件で加熱処理し、処理したペレットのスティッキング状態を以下の方法で評価した。結果を表1に併せて示す。ここで用いたPBT共重合体の T_g 、 T_{cc} 、 T_m は夫々28℃、59℃、170℃であった。尚、 T_g 、 T_{cc} 、 T_m の測定法及びスティッキング状態の評価法は以下の通りである。

(1) DSCによる T_g 、 T_{cc} 及び T_m の測定

パーキンエルマー製DSC-7を用い、試料約10mgをセットし、10℃/分の速度で昇温し、ガラス転移温度(T_g)、冷結晶化温度(T_{cc})及び融点 T_m を求めた。

(2) ペレット温度の測定

水浴出のストランドをカットし、直ちに直径約20cm、高さ約35cmの円筒状のプラスチック製受器に受け、そのほぼ中央部に温度計を挿入して温度を測定した。

(3) スティッキング現象の評価

3-1. ペレット化直後(a)のスティッキング現象の判定
上記円筒状の受器(約30cmの高さまでペレットが充満)を一昼夜放置した後、静かに倒してペレットの状態を観察した。スティッキング現象を生じない場合には個々のペレット粒子が分離し、円滑に流動するが、スティッキングを生じている場合には、樹脂ペレットは少なくとも一部塊状に凝着し、甚だしい場合はペレットが全く流動せずに円筒状に固まっていた。

3-2. 加熱処理後(b)のスティッキング現象の評価

試験ペレット(加熱処理後)を200ccのステンレス製ビーカーの上端まで入れ、100℃で5時間静置した後、徐々にビーカーが逆さになる状態まで倒し、ゆっくりと持ち上げ、ペレットの凝着状況を観察しスティッキングの有無を判定した。この場合もスティッキング現象を生じる場合は、図1の如くペレット同士が固着し少なくとも一部が崩れないのに対し、スティッキング現象を生じない場合には図2の如くペレット同士の固着はなく、円滑に流動し、凝集塊が認められない。尚、この簡易判定法は、実際の成形時のホッパードライヤーでのスティッキングと極めてよい相関関係が確認されている。

【0014】

【表1】

【表2】

	比較例			実施例			比較例			実施例			比較例			実施例																
	7	8	9	15	16	10	11	17	18	19	12	20	21	20																		
a																																
ストランドバス水温 (℃)																																
浸漬時間 (sec)	3	5	8																7													
ペレット温度 (℃)	70	50	34																40													
スティッキング状態	あり	あり (部分的)	なし																殆どなし													
b																																
加熱媒体																			水			空気			空気							
処理温度 (℃)	80	100	100	100	室温	80	120	120	120	140	80	120	140																			
処理時間 (min)	180	3	5	5	一昼夜	180	5	10	5	5	180	5	5																			
スティッキング状態 (100℃, 5時間)	あり	殆どなし	なし	なし	あり (顕著)	あり	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし						あり	なし	なし											

* $T_g=46^{\circ}\text{C}$, $T_{cc}=90^{\circ}\text{C}$, $T_m=185^{\circ}\text{C}$

【0017】 実施例22～29、比較例13～17

イソフタル酸 30mol%共重合ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂とを重量比85:15であらかじめブレンド後、押出機を用いてシリンダー温度260℃で熔融混練し、ダイ細孔よりストランドとして水中に押出し、直ちにカッターで切断し受器に貯え、同時に受器の堆積ペレットの中央に温度計を挿入してペレット温度を測定し、一昼夜後にそのペレットのスティッキングの有無を調べた。この際のペレットの調製条件を表3の

aに示す。次いでこのうちスティッキングを生じなかったペレットを表3のbに示す条件で加熱処理した。処理したペレットについてスティッキング状態を前記3-2の方法により評価した結果を表3に併せて示す。ここで用いたPBT共重合体組成物の T_g 、 T_{cc} 、 T_m はそれぞれ36℃、75℃、170℃であった。

【0018】

【表3】

	比較例			実 施 例					比較例			実 施 例													
	13	14	15	22	23	24	25	26	16	17	27	28	29												
a	ストランドバス水温 (℃)			22																					
	浸漬時間 (sec)	4	8	12																					
	ペレット温度 (℃)	63	40	29																					
	スティッキング状態	あり	あり (部分的)	なし																					
b	加熱媒体																								
	処理温度 (℃)													水											
	処理時間 (min)													空気											
	スティッキング状態 (100℃, 5時間)																								

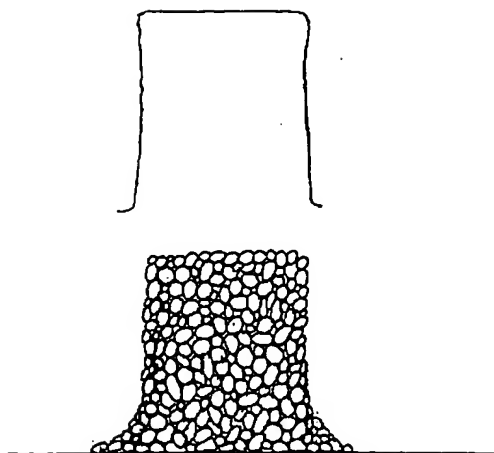
* $T_g=36^{\circ}\text{C}$, $T_{cc}=75^{\circ}\text{C}$, $T_m=170^{\circ}\text{C}$

【図面の簡単な説明】

【図1】ペレットのスティッキング試験後のスティッキング現象を示す状況図である (比較例)。

【図2】ペレットのスティッキング試験後のスティッキング現象を示す状況図である (実施例)。

【図1】



【図2】

